BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP02000302754A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000302754 A

TITLE: NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUND, ORGANIC LUMINESCENT DEVICE MATERIAL, ORGANIC LUMINESCENT DEVICE

PUBN-DATE: October 31, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IGARASHI, TATSUYA	N/A
OKADA, HISASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11340788

APPL-DATE: November 30, 1999

PRIORITY-DATA: 11036107 (February 15, 1999)

INT-CL (IPC): C07D207/333, C07D233/64 , C07D263/32 , C07D277/24 , C07D277/28 , C07D413/04 , C07D471/04 , C07D487/04 , C07D491/048 , C07D495/14 , C09K011/06 , H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic luminescent device material such as an electron transport material or luminescent material capable of light emission in high luminance and high chromatic purity by including a specific nitrogen-contg. heterocyclic compound.

SOLUTION: This organic luminescent device contains a compound having a partial structure of formula I [R11 and R12 are each H or a

substituent; X1 is
oxygen, sulfur, (substituted) nitrogen or C(R13)R14 (R13 and R14 are each H or
a substituent); Y1 is oxygen, sulfur or (substituted) nitrogen; M1 is a metal
ion or H; and Z1 is an atom group necessary for forming a five- or six-membered
ring] (e.g. a compound of formula II). The compound having the partial
structure of formula I is obtained by the following process: ethyl acetate and
dimethylformamide are added to salicylic acid followed by agitation, oxalyl
chloride is then added to the mixture followed by agitation, benzoin and
triethylamine are then added to the resultant mixture followed by agitation,
ethyl acetate and water are then added to the resultant mixture followed by
separating the resultant organic layer which, in turn, is washed with water,
dehydrated and then concentrated, acetic acid and sodium acetate are then added
to the compound thus formed, the mixture is then agitated under reflux and
subsequently cooled, the solid thus deposited is recrystallized, and ethanol
and zinc acetate dihydrate are then added to the resultant crystal followed by
reflux and agitation and then cooling the system.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号
特開2000－302754
（P2000－302754A）
(43)公開日　平成12年10月31日(2000.10.31)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'(参考)
C07D 207/333		C07D 207/333		3K007
233/64	101	233/64	101	4C033
263/32		263/32		4C050
277/24		277/24		4C056
277/28		277/28		4C063

審査請求　未請求　請求項の数6　ＯＬ　（全 27 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11－340788
(22)出願日　平成11年11月30日(1999.11.30)
(31)優先権主張番号　特願平11－36107
(32)優先日　平成11年２月15日(1999.2.15)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

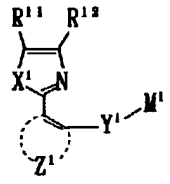
(71)出願人　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者　五十嵐　達也
神奈川県南足柄市中沼210番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　岡田　久
神奈川県南足柄市中沼210番地　富士写真フイルム株式会社内
(74)代理人　100073874
弁理士　萩野　平　（外４名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　含窒素ヘテロ環化合物、有機発光素子材料、有機発光素子

(57)【要約】
【課題】高輝度・高色純度発光が可能な電子輸送材料、または発光材料などの有機発光素子材料を提供する。
【解決手段】一般式（１）で表される部分構造を有する化合物を用いる。
【化１】

一般式（１）



R^{11}、R^{12}は水素原子または置換基を表す。但し、R^{11}、R^{12}は互いに結合してベンゾ縮環を形成することはなく、ヘテロ環を形成するのが好ましい。X^1 は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－Ｃ（R^{13}）R^{14}－を表す。R^{13}、R^{14}は水素原子または置換基を表す。Y^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^1は金属イオンまたは水素原子を表す。Z^1は、５員環または６員環を形成するに必要な原子群を表す。

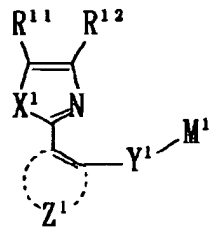
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　一般式（1）で表される部分構造を有する化合物から成る有機発光素子材料。

【化1】

一般式（1）

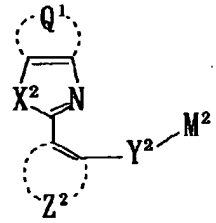


R^{11}、R^{12}は水素原子または置換基を表す。但し、R^{11}、R^{12}は結合してベンゾ縮環を形成することはない。X^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－C（R^{13}）R^{14}－を表す。R^{13}、R^{14}は水素原子または置換基を表す。Y^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^1は金属イオンまたは水素原子を表す。Z^1は、5員環または6員環を形成するに必要な原子群を表す。

【請求項2】一般式（2）で表される部分構造を有する化合物から成る有機発光素子材料。

【化2】

一般式（2）



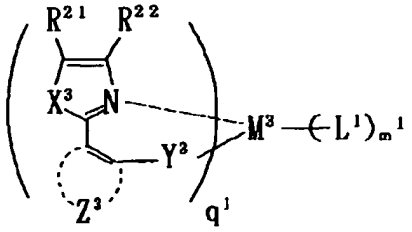
Q^1はヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。X^2は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－C（R^{15}）R^{16}－を表す。R^{15}、R^{16}は水素原子または置換基を表す。Y^2は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^2は金属イオンまたは水素原子を表す。Z^2は、5員環または6員環を形成するに必要な原子群を表す。

【請求項3】一般式（3）で表される化合物。

【化3】

2

一般式（3）

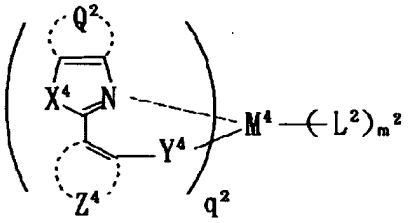


R^{21}、R^{22}はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。X^3は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－C（R^{23}）R^{24}－を表す。R^{23}、R^{24}は水素原子または置換基を表す。Y^3は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^3は金属イオンを表す。q^1は1以上の整数を表す。L^1は配位子を表し、m^1は0以上の整数を表す。

【請求項4】一般式（4）で表される化合物。

【化4】

一般式（4）



Q^2はヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。X^4は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－C（R^{25}）R^{26}－を表す。R^{25}、R^{26}は水素原子または置換基を表す。Y^4は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^4は金属イオンを表す。q^2は1以上の整数を表す。L^2は配位子を表し、m^2は0以上の整数を表す。

【請求項5】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機薄膜層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項1、2、3、4に記載の化合物を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項6】有機薄膜層の少なくとも一層を塗布プロセスで成膜する請求項5に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な含窒素ヘテロ環化合物及びそれらから成る有機発光素子材料及びそれを含有する有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、有機蛍光材料を用いる種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機ＥＬ

（エレクトロルミネッセンス）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成するＥＬ素子が知られている（アプライド　フィジックス　レターズ、５１巻、９１３頁、１９８７年）。これに記載の有機ＥＬ素子は電子輸送材料と正孔輸送材料の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

【０００３】この報告を契機に、有機ＥＬ開発研究が活発に行われるようになり、効率向上の為の電子輸送材料、ホール輸送材料の開発が種々検討されてきた。しかしながら、電子輸送材料開発においては、Ａｌｑ（トリス（８－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム）を上回る性能の化合物は未だ見出されておらず、改良が望まれていた。また、Ａｌｑは緑色の蛍光を有する為、青色発光素子用の電子輸送材料としては不適であり、開発が望まれていた。

【０００４】また、近年、有機ＥＬ素子をフルカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されている。高性能フルカラーディスプレイを開発する為には青・緑・赤、それぞれの発光色純度を高くする必要がある。しかしながら、高色純度の発光を得ることは難しく、例えば、監修宮田清蔵「有機ＥＬ素子とその工業化最前線」（エヌ・ティー・エス社）１９９８年ｐ４０及び、特開平７－１３３４８３号や同１０－３３０７４４号に記載のベンゾ縮環含窒素ヘテロ環化合物などは広範に検討される青色発光材料であるが、色純度の低い青色発光しかえられず、改良が望まれていた。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】以上、本発明の目的は、高輝度・高色純度発光が可能な電子輸送材料、または、発光材料などの有機発光素子材料を提供することにある。

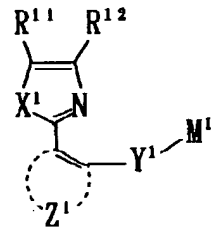
【０００６】

【課題を解決するための手段】①一般式（１）で表される部分構造を有する化合物から成る有機発光素子材料。

【０００７】

【化５】

一般式（１）



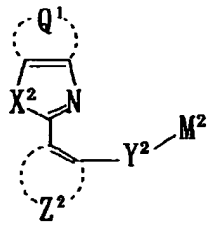
【０００８】R^{11}、R^{12}は水素原子または置換基を表す。但し、R^{11}、R^{12}は結合してベンゾ縮環を形成することはない。X^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－Ｃ（R^{13}）R^{14}－を表す。R^{13}、R^{14}は水素原子または置換基を表す。Y^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^1は金属イオンまたは水素原子を表す。Z^1は、５員環または６員環を形成するに必要な原子群を表す。

②一般式（２）で表される部分構造を有する化合物から成る有機発光素子材料。

【０００９】

【化６】

一般式（２）



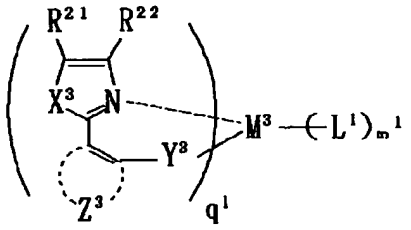
【００１０】Q^1はヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。X^2は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－Ｃ（R^{15}）R^{16}－を表す。R^{15}、R^{16}は水素原子または置換基を表す。Y^2は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^2は金属イオンまたは水素原子を表す。Z^2は、５員環または６員環を形成するに必要な原子群を表す。

③一般式（３）で表される化合物。

【００１１】

【化７】

一般式（３）



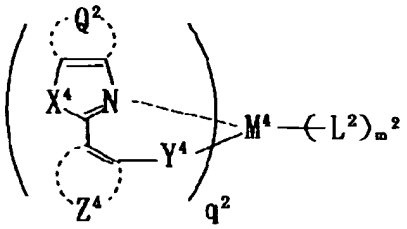
【００１２】R^{21}、R^{22}はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表す。X^3は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－Ｃ（R^{23}）R^{24}－を表す。R^{23}、R^{24}は水素原子または置換基を表す。Y^3は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^3は金属イオンを表す。q^1は１以上の整数を表す。L^1は配位子を表し、m^1は０以上の整数を表す。④一般式（４）で表される化合物。

【００１３】

【化８】

5

一般式（4）



【００１４】Q^2はヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。X^4は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、－C（R^{25}）R^{26}－を表す。R^{25}、R^{26}は水素原子または置換基を表す。Y^4は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。M^4は金属イオンを表す。q^2は１以上の整数を表す。L^2は配位子を表し、m^2は０以上の整数を表す。

❺一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機薄膜層を形成した発光素子において、少なくとも一層が❶、❷、❸、❹に記載の化合物を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする発光素子。

❻有機薄膜層の少なくとも一層を塗布プロセスで成膜する❺に記載の有機発光素子。

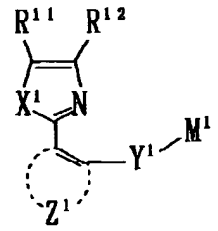
【００１５】

【発明の実施の形態】本発明の化合物は、一般式（１）で表される部分構造を有する化合物である。一般式（１）で表される部分構造を有する化合物は金属錯体であることが好ましい。金属錯体としては、金属錯体中に一般式（１）で表される部分構造を少なくとも一つ有している化合物であれば良い。同一分子中に複数の金属種を有する、いわゆる複核錯体であっても良い。また、複数種の配位子を有していても良い。本発明の化合物は、中性の金属錯体であることがさらに好ましい。

【００１６】

【化９】

一般式（１）



【００１７】一般式（１）について詳細に説明する。R^{11}、R^{12}は水素原子または置換基を表す。置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１２、特に好ましくは炭素数１～８であり、例えばメチル、エチル、ｉｓｏ－プロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、ｎ－ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０、より好ましくは炭素数２～１２、特に好ましくは炭素数２～８であり、例えばビニル、アリル、２－ブテニル、３－ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０、より好ましくは炭素数２～１２、特に好ましくは炭素数２～８であり、例えばプロパルギル、３－ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、特に好ましくは炭素数６～１２であり、例えばフェニル、ｐ－メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換カルボニル基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１６、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばアセチル、ベンゾイル、メトキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、などが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数０～２０、より好ましくは炭素数１～１６、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばジメチルアミノ、メチルカルボニルアミノ、エチルスルフォニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ基、フタルイミド基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１６、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、スルホ基、カルボキシル基、ヘテロ環基（脂肪族ヘテロ環基、芳香族ヘテロ環基がある。好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数１～５０、より好ましくは炭素数１～３０、特に好ましくは炭素数２～１２であり、例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、トリアゾリル基などが挙げられる。）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１６、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２０、より好ましくは炭素数６～１６、特に好ましくは炭素数６～１２であり、例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。）、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、チオール基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１６、特に好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメチルチオ基等が挙げられる）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～２０、より好ましくは炭素数６～１６、特に好ましくは炭素数６～１２であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる）、シアノ基、シリル基（好ましくは炭素数０～４０、より好ましくは炭素数３～３０、特に好ましくは炭素数３～１８であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ｔ－ブチルジフェニルシリル基などが挙げられる）などが挙げら

れる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0018】R^{11}、R^{12}が結合して環（例えば、ヘテロ環（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数3～12、特に好ましくは炭素数3～8であり、ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子が挙げられる。例えば後述のQ^1で形成されるヘテロ環）、シクロアルケン環（好ましくは炭素数4～20、より好ましくは炭素数5～12、特に好ましくは炭素数5～8でありシクロヘキセン環、シクロペンテン環など）などが挙げられる）を形成しても良い。但し、R^{11}、R^{12}は結合してベンゾ縮環（ベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環を含む）を形成することはない。

【0019】R^{11}、R^{12}はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、または互いに結合してヘテロ環を形成する基であることが好ましく、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、または互いに結合してヘテロ環を形成する基であり、特に好ましくは、水素原子、アリール基、または互いに結合してヘテロ環を形成する基である。

【0020】X^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子、$-CR^{13}(R^{14})-$を表す。本願明細書でいう「無置換の窒素原子」とは$-NH-$を意味する。R^{13}、R^{14}は水素原子、置換基を表し、置換基としては前記R^{11}で説明した置換基が挙げられる。窒素原子上の置換基としてはアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換カルボニル基（好ましくは炭素数1～40、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、メトキシカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル基などが挙げられる。）、置換スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。窒素上の置換基としては、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基が好ましく、アルキル基、アリール基がさらに好ましい。

【0021】R^{13}、R^{14}は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基であり、特に好ましくはアルキル基である。

【0022】X^1として好ましくは、酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子であり、より好ましくは、酸素原子、置換窒素原子であり、さらに好ましくは酸素原子、アルキル基置換窒素原子、アリール基置換窒素原子であり、特に好ましくは、アリール基置換窒素原子である。。

【0023】Y^1は酸素原子、硫黄原子、置換または無置換の窒素原子を表す。窒素上の置換基は、例えば上記X^1に記載の窒素上の置換基が上げられ、好ましくは置換スルホニル基、置換カルボニル基であり、より好ましくは置換スルホニル基、さらに好ましくは、アリールスルホニル基である。

【0024】Y^1として好ましくは、酸素原子、置換窒素原子であり、さらに好ましくは、酸素原子である。

【0025】Z^1は、5員環または6員環を形成するに必要な原子群を表す。Z^1を含む環は置換基を有していても良く（置換基としては前記R^{11}上の置換基で説明した置換基が挙げられる）、また、他の環と縮合しても良い。上記Z^1を含む環としては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、ピリジン、キノリン、フラン、チオフェン、ピラジン、ピリミジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、イソキノリン、ピラゾール、トリアゾール等が挙げられる。Z^1を含む環は、芳香環であることが好ましい。例えば、好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、チオフェン、ピラジン、ピリミジンであり、より好ましくはベンゼン、ナフタレンであり、さらに好ましくはベンゼンである。

【0026】M^1は金属イオンまたは水素原子を表す。M^1は金属イオンであることが好ましい。金属イオンは特に限定しないが、好ましくは2価または3価の金属イオンであり、より好ましくは、Be^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}であり、さらに好ましくはAl^{3+}、Zn^{2+}である。

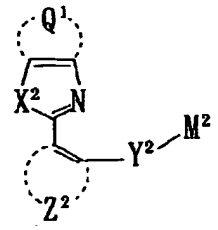
【0027】一般式（1）の好ましい形態は一般式

（2）である。

【0028】

【化10】

一般式（2）



【0029】一般式（2）について説明する。Q^1はヘテロ環（脂肪族ヘテロ環および芳香族ヘテロ環を含む。ヘテロ原子として好ましくは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数3～15、特に好ましくは炭素数4～10であり、例えばピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、インドール環、フラン環、ピラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チオフェン環、ジヒドロピラン環、ジヒドロピリジン環などが挙げられる。）を形成する基を表す。Q^1上に置換基を有していても良い。Q^1上の置換基としては、前記R^{11}で説明した置換基が挙げられる。Q^1で形成されるヘテロ環として好ましくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環であり、より好ましくは、ピリジン環、ピラジン環であり、さらに好ましくはピリジン環である。一般式（2）中のX^2、Z^2、Y^2、及びM^2についての詳細な説明（好ましい範囲）は、一般式（1）のX^1、Z^1、Y^2及びM^1についての事柄がそのまま適用される。

【0030】一般式（1）で表される部分構造を有する金属錯体の金属イオンの数は一つでも複数でも良く、また、その種類は一つでも複数でも良い。好ましくは金属錯体中に2種類以下の金属イオンを2個以下含む金属錯体であり、特に好ましくは金属錯体中に1種類の金属イオンを2個以下含む金属錯体であり、さらに好ましくは金属錯体中に1種類の金属イオンを1個含む金属錯体である。

【0031】一般式（1）で表される部分構造を有する金属錯体の配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。金属錯体中の配位子の数は好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1，2種類であり、さらに好ましくは1種類（一般式（1）で表される部分構造由来の配位子1種のみ）である。一般式（1）で表される部分構造由来の配位子以外の配位子としては、例えば、後述のL^1が挙げられる。

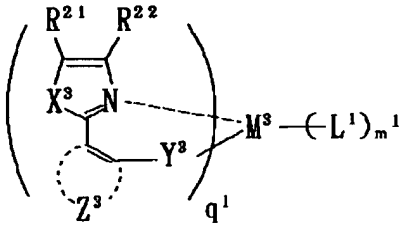
【0032】一般式（1）で表される部分構造を有する金属錯体は蛍光の極大波長（λmax）が370nm以上490nm以下であることが好ましく、より好ましくは390nm以上470nm以下である。さらに好ましくは390nm以上450nm以下である。

【0033】本発明の化合物（一般式（1）の部分構造を有する化合物、より好ましくは一般式（2）の部分構造を有する化合物）は、一般式（3）で表される金属錯体（より好ましくは一般式（4）で表される金属錯体）が好ましく、より好ましくは一般式（5）で表される金属錯体（より好ましくは一般式（6）で表される金属錯体）、さらに好ましくは一般式（7）で表される金属錯体（より好ましくは一般式（8）で表される金属錯体）であり、特に好ましくは一般式（9）で表される金属錯体、一般式（10）で表される金属錯体である。

【0034】

【化11】

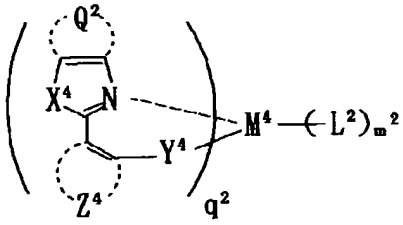
一般式（3）



【0035】

【化12】

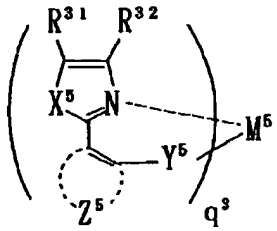
一般式（4）



【0036】

【化13】

一般式（5）

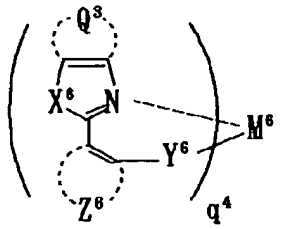


【0037】

【化14】

11

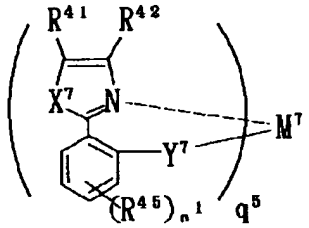
一般式（6）



【0038】

【化15】

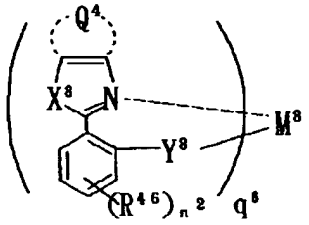
一般式（7）



【0039】

【化16】

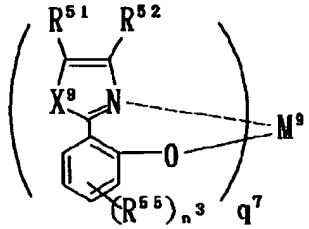
一般式（8）



【0040】

【化17】

一般式（9）

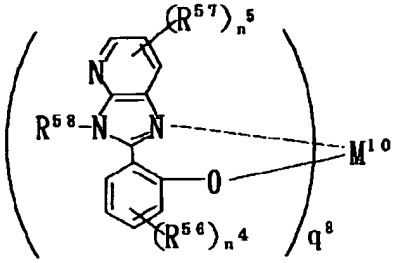


【0041】

【化18】

12

一般式（10）



【0042】一般式（3）について説明する。Z^3、X^3、Y^3 は前記のZ^1、X^1、Y^1 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{21}、R^{22}はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表し、好ましくは、アルキル基、アリール基であり、より好ましくはアリール基である。M^3 は金属イオンを表す。金属イオンの例、好ましい範囲は、前記M^1で挙げた金属イオンと同じである。

【0043】L^1は単座または多座の配位子を表す。配位子としては、例えば、ハロゲンイオン（例えばCl^-、Br^-、I^-等が挙げられる）、パークロレートイオン、アルコキシイオン（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～5であり、例えばメトキシイオン、エトキシイオン、イソプロポキシイオン、アセチルアセトンイオン等が挙げられる）、アリールオキシイオン（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは6～12、さらに好ましくは6～8であり、例えばフェノキシイオン、キノリノールイオン、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンズアゾールイオンなどが挙げられる）、含窒素ヘテロ環（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～10、さらに好ましくは3～8であり、フェナンスレン、ビピリジルなどが挙げられる）、アシルオキシイオン（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～10、さらに好ましくは3～8であり、アセチルオキシイオンなどが挙げられる）、エーテル化合物（好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは3～10、さらに好ましくは3～8であり、テトラヒドロフランなどが挙げられる）、ヒドロキシイオンなどが挙げられる。アルコキシイオン、アリールオキシイオンが好ましく、特に好ましくは、アリールオキシイオンである。

【0044】q^1は1以上の整数を表し、m^1は0以上の整数を表す。q^1、m^1の好ましい範囲は、金属イオンにより異なり、特に限定されないが、q^1は1～4が好ましく、更に好ましくは1～3である。特に好ましくは2、3である。m^1は好ましくは0～2、さらに好ましくは0、1、特に好ましくは0である。q^1、m^1 の数の組み合わせは、一般式（3）で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0045】一般式（4）について説明する。X^4、

Y^4、Z^4、Q^2、M^4、L^2、q^2、m^2 は前記X^2、Y^2、Z^2、Q^1、M^3、L^1、q^1、m^1 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0046】一般式（5）について説明する。R^{31}、R^{32}、Z^5、X^5、Y^5、M^5 は前記のR^{21}、R^{22}、Z^1、X^1、Y^1、M^3とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。q^3は2以上の整数を表し、好ましくは2、3、4、より好ましくは2、3である。

【0047】一般式（6）について説明する。X^6、Y^6、Z^6、Q^3、M^6、q^4 は前記X^2、Y^2、Z^2、Q^1、M^4、q^3 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0048】一般式（7）について説明する。R^{41}、R^{42}、X^7、Y^7、M^7、q^5 は前記のR^{21}、R^{22}、X^1、Y^1、M^3、q^3とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{45}は置換基を表し、置換基の例としては、前記R^{11}上の置換基で説明した基が挙げられる。R^{45}はアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、シアノ基が好ましく、アルキル基、アリール基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。n^1は0～4の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。

【0049】一般式（8）について説明する。X^8、Y^8、Q^4、M^8、q^6、R^{46}、n^2 は前記X^2、Y^2、Q^1、M^3、q^3、R^{45}、n^1 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0050】一般式（9）について説明する。R^{51}、R^{52}、X^9、M^9、q^7、R^{55}、n^3 は前記R^{21}、R^{22}、X^1、M^7、q^5、R^{45}、n^1 と同義である。

【0051】一般式（10）について説明する。M^{10}、q^8、R^{56}、n^4 は前記M^3、q^3、R^{45}、n^1 とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{57}は置換基を表し、置換基の例、好ましい範囲はR^{56}と同じである。n^5は0～3の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。R^{58}は置換基を表し、置換基の例としては、前記X^1の窒素上の置換基で説明した基が挙げられる。R^{58}はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基がより好ましい。

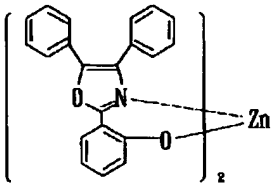
【0052】本発明の化合物はポリマー化合物であっても良いが、低分子化合物であることが好ましい。

【0053】本発明の化合物例を次に示すが、本発明はこれに限定されない。

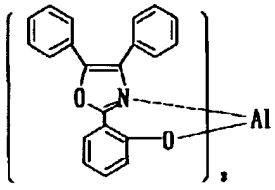
【0054】

【化19】

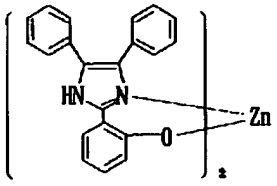
(1-1)



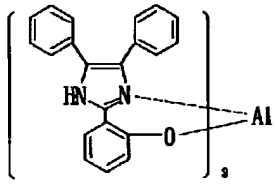
(1-2)



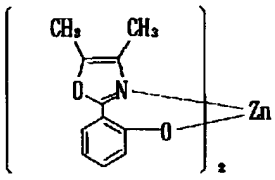
(1-3)



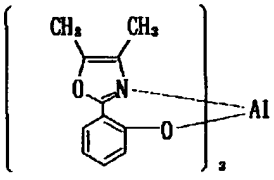
(1-4)



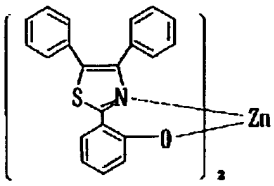
(1-5)



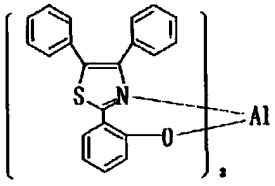
(1-6)



(1-7)

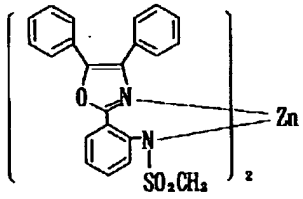


(1-8)

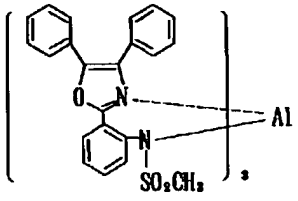


【0055】　　＊　＊【化20】

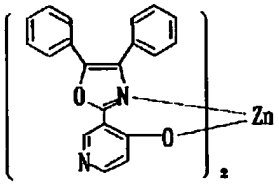
(1-9)



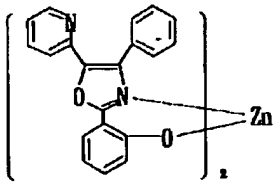
(1-10)



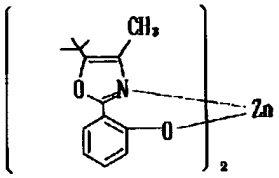
(1-11)



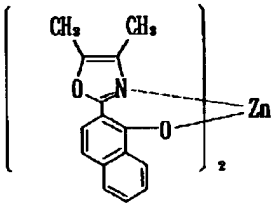
(1-12)



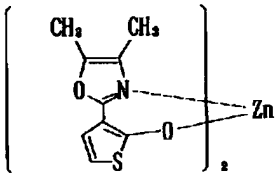
(1-13)



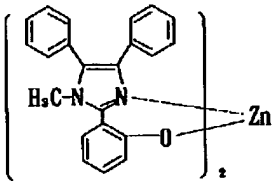
(1-14)



(1-15)

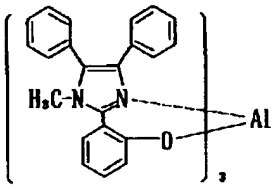


(1-16)

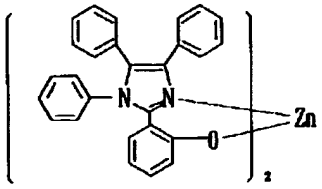


【0056】 * *【化21】

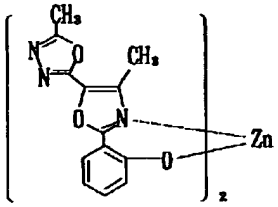
(1-17)



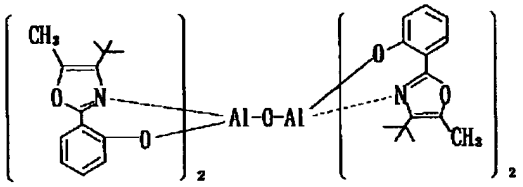
(1-18)



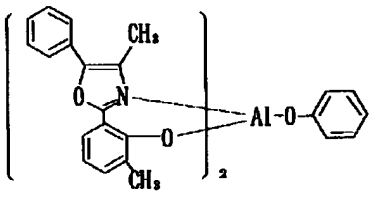
(1-19)



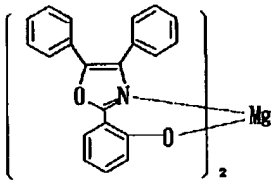
(1-20)



(1-21)

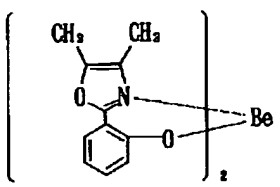


(1-22)

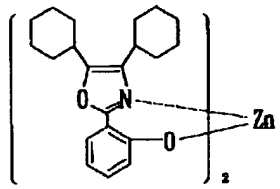


【0057】　　＊　＊【化22】

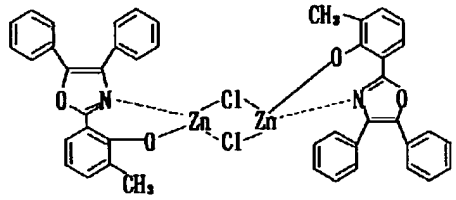
(1-23)



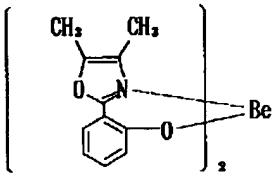
(1-24)



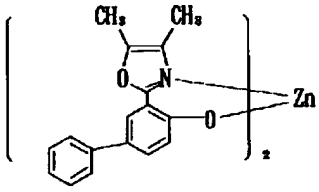
(1-25)



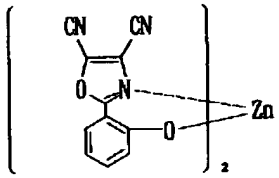
(1-26)



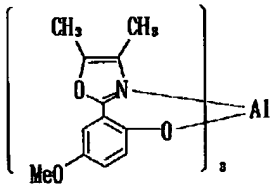
(1-27)



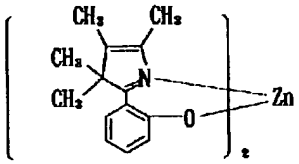
(1-28)



(1-29)

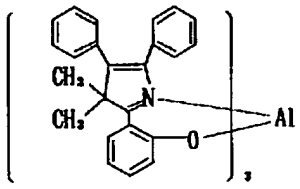


(1-30)

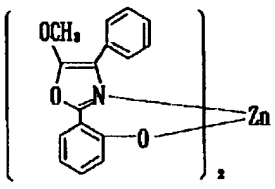


【0058】　　＊　＊【化23】

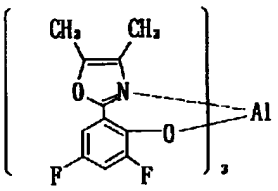
(1-31)



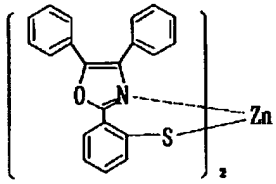
(1-32)



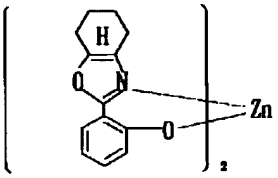
(1-33)



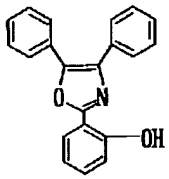
(1-34)



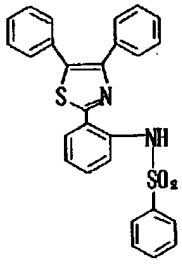
(1-35)



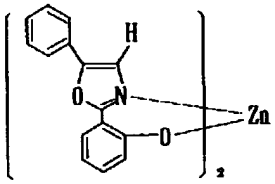
(1-36)



(1-37)

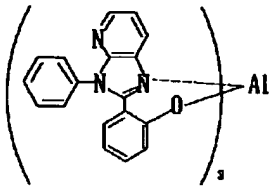


(1-38)

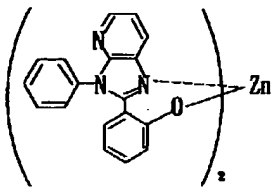


【0059】 * *【化24】

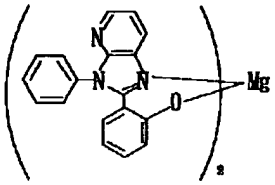
(2-1)



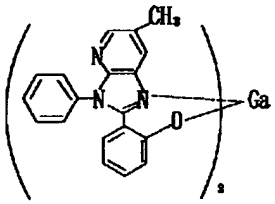
(2-2)



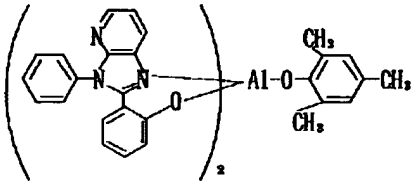
(2-3)



(2-4)

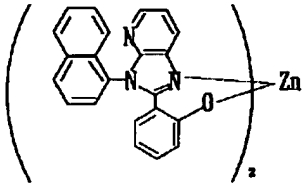


(2-5)

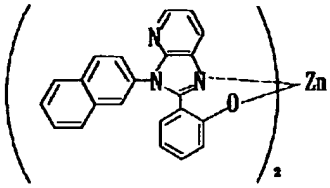


【0060】　　＊　＊【化25】

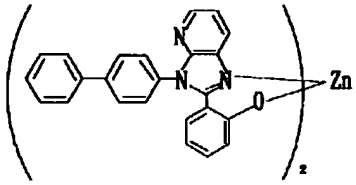
(2-6)



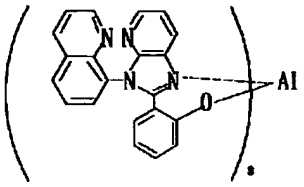
(2-7)



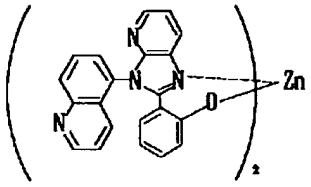
(2-8)



(2-9)

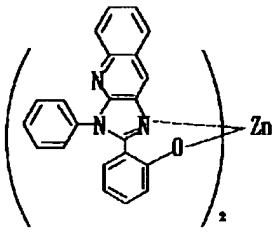


(2-10)

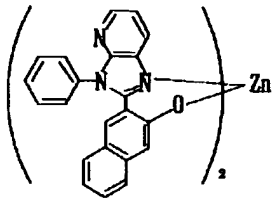


【0061】　　＊　＊【化26】

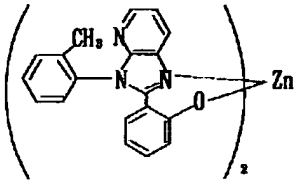
(2-11)



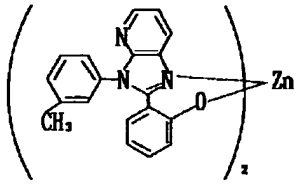
(2-12)



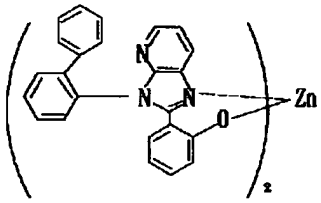
(2-13)



(2-14)

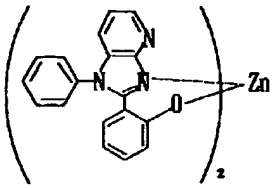


(2-15)

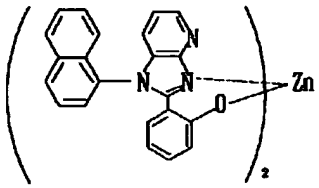


【0062】　　＊　＊【化27】

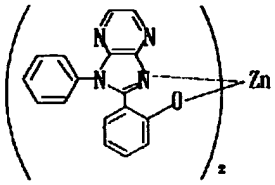
(2-16)



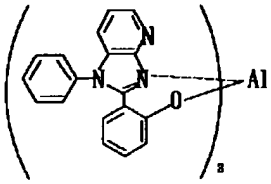
(2-17)



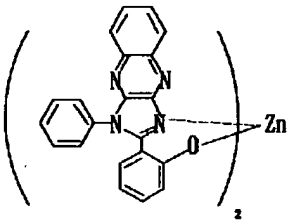
(2-18)



(2-19)

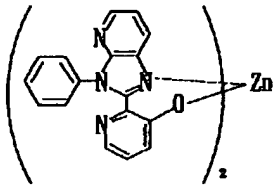


(2-20)

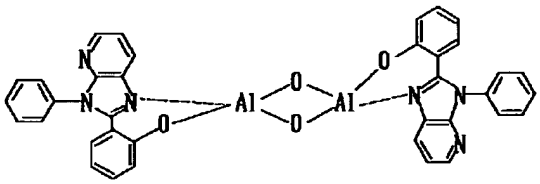


【0063】　　＊　＊【化28】

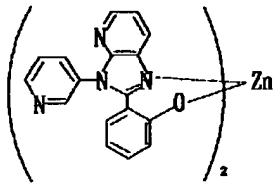
(2-21)



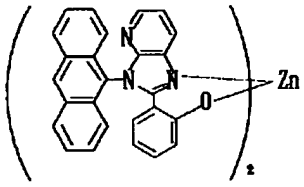
(2-22)



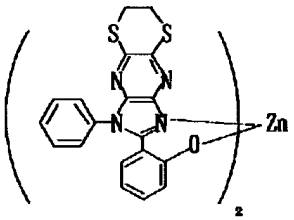
(2-23)



(2-24)

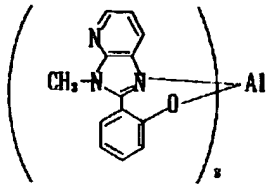


(2-25)

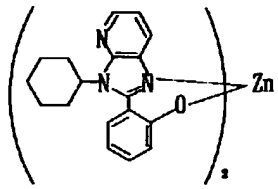


【0064】　　＊　＊【化29】

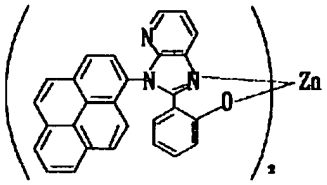
(2-26)



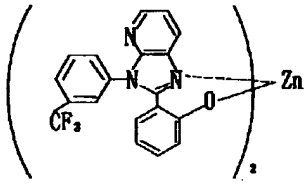
(2-27)



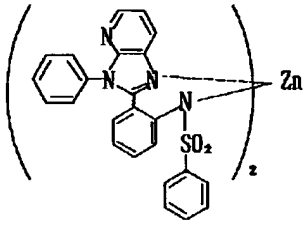
(2-28)



(2-29)

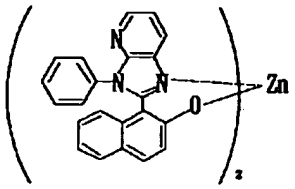


(2-30)

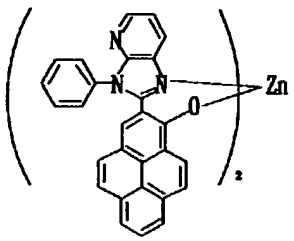


【0065】　　＊　＊【化30】

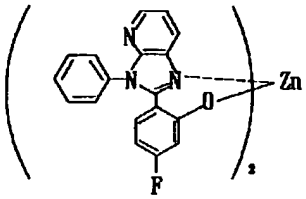
(2-31)



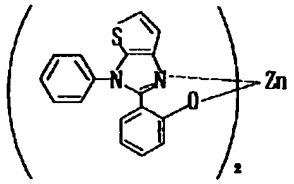
(2-32)



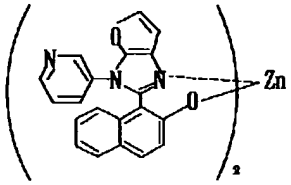
(2-33)



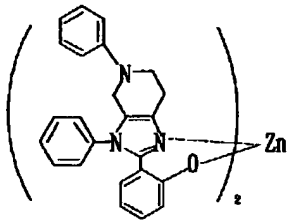
(2-34)



(2-35)



(2-36)



【００６６】本発明の化合物は、公知の合成方法、例えば特開平１０－３３０７４４号に記載の方法に準じて製造可能である。

【００６７】次に、本発明の化合物を含有する有機発光素子に関して説明する。有機発光素子は、本発明の化合物からの発光を利用する物であればシステム、駆動方法、利用形態など問わないが、代表的な有機発光素子として有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）素子を上げることができる。

【００６８】本発明の化合物を含有する有機ＥＬ素子に関して説明する。プライド　フィジックス　レターズ、５１巻、９１３頁、１９８７年に記載の様に、一般的に有機ＥＬ素子は有機層が積層構造であることが好ましい。本発明の化合物を含有するＥＬ素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着やコーティング法が好ましい。

【００６９】本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機薄膜層を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸＊送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【００７０】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が４ｅＶ以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとＩＴＯとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からＩＴＯが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常１０ｎｍ～５μｍの範囲のものが好ましく、より好ましくは５０ｎｍ～１μｍであり、更に好ましくは１００ｎｍ～５００ｎｍである。

【００７１】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アル

カリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0．2mm以上、好ましくは0．7mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0072】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0073】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。例えば本発明の化合物、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、有機ケイ素誘導体、有機ホウ素誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着やコーティング法である。

【0074】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法

としては、真空蒸着法、インクジェット法、LB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N－ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0075】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、本発明の化合物、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8－キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、インクジェット法、LB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0076】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO_2、Al_2O_3、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe_2O_3、Y_2O_3、TiO_2等の金属酸化物、MgF_2、LiF、AlF_3、CaF_2等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1％以上の吸水性物質、吸水率0．1％以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

【0077】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

（1－1）の合成

サリチル酸12．2gに酢酸エチル100mlとジメチルホルムアミド0．5mlを加え、室温で撹拌した。これに、オキザリルクロライド8．46mlを滴下し、30分撹拌した。この溶液にベンゾイン15g、トリエチルアミン24．4mlを加え、3時間撹拌した。反応溶液に、酢酸エチル200ml、水300mlを加え、有機層を分離した。有機層を1N塩酸水300mlで2回、水300ml、飽和食塩水100mlで洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層を濃縮し、粗生成物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル）で生成し、化合物aを5g得た。化合物a 5gに酢酸30ml、酢酸ナトリウム2．3gを加え、還流下4時間撹拌した。室温に冷却し、析出した固体をろ別し、水、メタノールで洗浄した。クロロホルム／メタノール系で再結晶し化合物bを2．2g得た。化合物b 1gにエタノール5mlを加え、酢酸亜鉛2水和物0．28gを加え、3時間還流撹拌した。室温に冷却し、析出した固体をろ別し、エタノールで洗浄し、青色の蛍光を有する白色固体（1－1）0．4gを得た。ジクロロエタン中で蛍光スペクトルを測定した結果、λmax＝432nmであった。

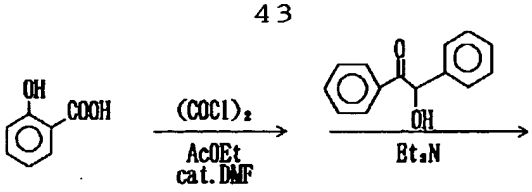
【0078】（1－2）の合成

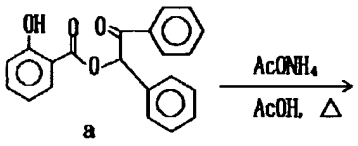
化合物b 1gにエタノール5mlを加え、トリイソプロポキシアルミニウム0．20gを加え、3時間還流撹拌した。室温に冷却し、析出した固体をろ別し、エタノールで洗浄し、青色の蛍光を有する白色固体（1－2）0．4gを得た。ジクロロエタン中で蛍光スペクトルを測定した結果、λmax＝478nmであった。

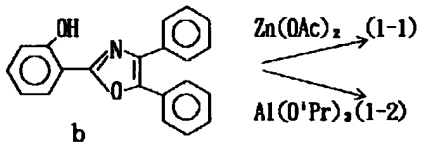
【0079】

【化31】

43







【００８０】（１－３）の合成
サリチルアルデヒド５．８ｇに酢酸５０ｍｌ、酢酸アンモニウム１１ｇを加え、４時間還流撹拌した。室温に冷＊

44

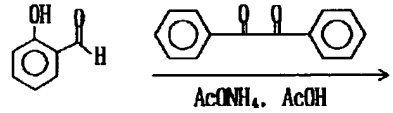
＊却し、析出した固体をろ別し、メタノールで洗浄した。クロロホルム／メタノールで再結晶し、化合物ｃ４．１ｇを得た。化合物c ２ｇにエタノール１０ｍｌを加え、酢酸亜鉛２水和物０．７ｇを加え、３時間還流撹拌した。室温に冷却し、析出した固体をろ別し、エタノールで洗浄し、青色の蛍光を有する白色固体（１－３）０．６ｇを得た。ジクロロエタン中で蛍光スペクトルを測定した結果、λｍａｘ＝４０５ｎｍであった。

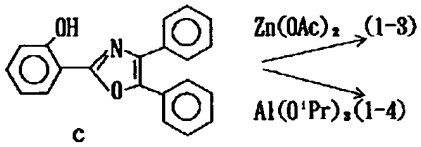
【００８１】（１－４）の合成

化合物b ２ｇにエタノール１０ｍｌを加え、トリイソプロポキシアルミニウム０．４３ｇを加え、３時間還流撹拌した。室温に冷却し、析出した固体をろ別し、エタノールで洗浄し、青色の蛍光を有する白色固体（１－４）０．５ｇを得た。ジクロロエタン中で蛍光スペクトルを測定した結果、λｍａｘ＝４４９ｎｍであった。

【００８２】

【化３２】



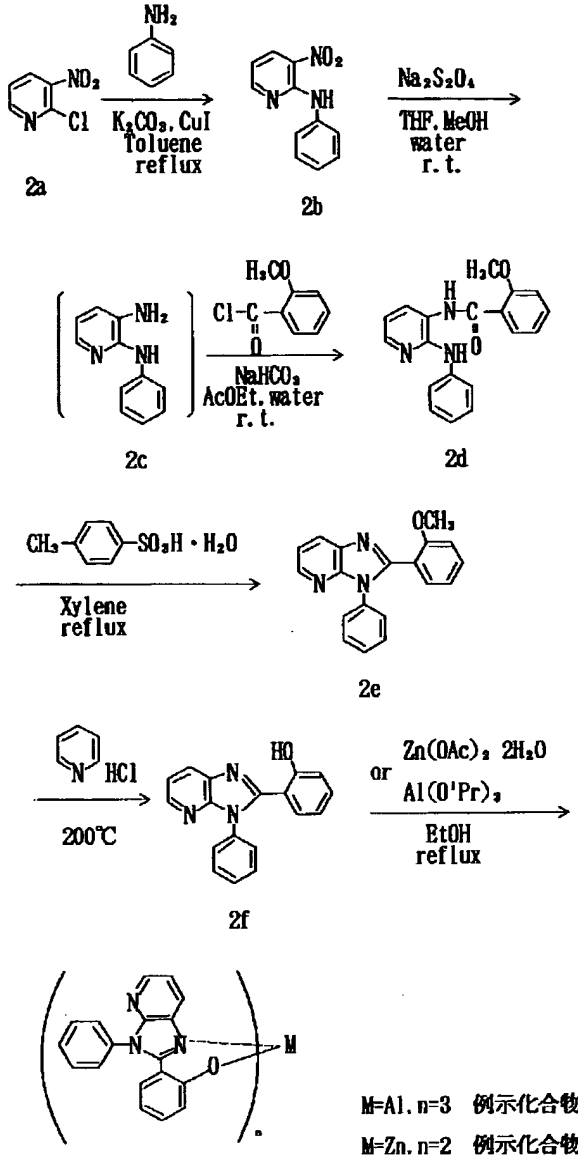


【００８３】（２－１）の合成

※【化３３】

【００８４】

※30



M=Al, n=3　例示化合物2-1

M=Zn, n=2　例示化合物2-2

【0085】1）化合物2bの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン50.8g（0.320モル）、炭酸カリウム90.8g（0.657モル）、ヨウ化銅（I）7.90g（0.0416モル）、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、アニリン45.7g（0.490モル）を加えた。5時間加熱還流した後、反応液を沪過し、沪液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物2bを45.7g（0.21モル）得た。収率66%

2）化合物2dの合成

化合物2b　16.0g（0.0743モル）をテトラヒドロフラン160ミリリットル/メタノール40ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌している＊50

＊ところへハイドロサルファイトナトリウム65.1g（0.374モル）/水220ミリリットルの溶液を滴下した。1時間撹拌した後、酢酸エチル180ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム13.6g（0.162モル）/水130ミリリットルの溶液を滴下した。更に2-メトキシベンゾイルクロリド12.0g（0.070モル）/酢酸エチル50ミリリットルの溶液を滴下し、室温下5時間撹拌した。飽和食塩水を加え、有機相を分取した。水相を酢酸エチルで抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した。有機相を分取し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、酢酸エチル/n-ヘキサンで再結晶することにより、目的物2dを18.3g（0.0573モル）得た。収率82%

3）化合物2eの合成

化合物2d　18.3g（0.0573モル）、p-トルエンスルホン酸一水和物2.3g（0.0121モ

ル）にキシレン２００ミリリットルを加え、窒素雰囲気下６時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を減圧濃縮後、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製し、更にクロロホルム／アセトニトリルで再結晶することにより、目的物２ｅを５．６ｇ（０．０１８６モル）得た。収率３２％

４）化合物２ｆの合成

化合物２ｅ　４．３０ｇ（０．０１４３モル）、ピリジン塩酸塩１０．０ｇ（０．０８６５モル）を窒素雰囲気下、外温２００℃にて４時間加熱撹拌した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム／アセトニトリル／ｎ－ヘキサンで再結晶することにより、目的物２ｅを３．５０ｇ（０．０１２２モル）得た。収率８５％

５）例示化合物２－１の合成

化合物２ｆ　１．１９ｇ（４．１４ミリモル）をエタノール２０ミリリットルに溶解し、トリイソプロポキシアルミニウム２８１ｍｇ（１．３８ミリモル）およびエタノール５ミリリットルを加え、３時間加熱還流した。室温まで冷却後、析出した固体を沪取し、エタノールで洗浄することにより例示化合物２－１を０．８５ｇ（０．９５９ミリモル）得た。収率６９％

融点：２２８～２３０℃

【００８６】（２－２）の合成

化合物２ｆ　１．４４ｇ（５．０１ミリモル）をエタノール２０ミリリットルに溶解し、酢酸亜鉛・２水和物５４９ｍｇ（２．５０ミリモル）およびエタノール５ミリリットルを加え、４時間加熱還流した。室温まで冷却後、析出した固体を沪取し、エタノールで洗浄することにより例示化合物２－２を１．３６ｇ（２．１３ミリモル）得た。収率８５％

融点：２４９～２５１℃（分解）

【００８７】ＥＬ素子の作製、評価

比較例１

洗浄したＩＴＯ基板を蒸着装置内に設置し、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）－ベンジジン）を４０ｎｍ蒸着した後、化合物Ａ（Ｚｎ（ＯＸＺ）$_2$）を５０ｎｍ、Ａｌｑ（トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体）を１０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着し、素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット２４００型を用いて、直流定電圧をＥＬ素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計ＢＭ－８、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーＰＭＡ－１１を用いて測定した。ＥＬｍａｘ＝４７５ｎｍ、色度（ｘ，ｙ）＝（０．２０，０．２４）と色純度の低い青色発光を得、最高輝度８９５ｃｄ／ｍ^2（９Ｖ）であった。

【００８８】比較例２

洗浄したＩＴＯ基板を蒸着装置内に設置し、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）－ベンジジン）を４０ｎｍ蒸着した後、化合物Ｂ（ＤＰＶＢｉ）を６０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着した。作製した素子に電圧を印加したが、微弱な青色発光しか得られなかった。

比較例３

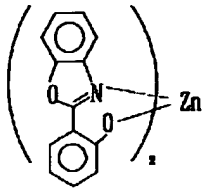
洗浄したＩＴＯ基板を蒸着装置内に設置し、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）－ベンジジン）を４０ｎｍ蒸着した後、化合物Ｃを２０ｎｍ蒸着し、化合物Ａを４０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着した。作製した素子に１０Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５５（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．２０）９８０ｃｄ／ｍ^2 の発光が得られた。

比較例４

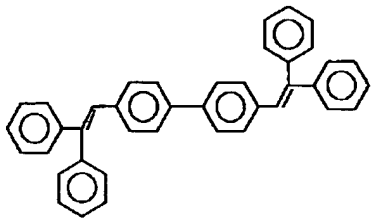
洗浄したＩＴＯ基板を蒸着装置内に設置し、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）－ベンジジン）を４０ｎｍ蒸着した後、Ａｌｑ（トリス（キノリナト）アルミニウム）と化合物Ｄを１００：１の比率で２０ｎｍ共蒸着し、この上にＡｌｑを４０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着した。作製した素子に８Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：５９７（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．５４，０．４４）２６２０ｃｄ／ｍ^2 の発光が得られた。１００ｃｄ／ｍ^{2}付近での外部量子収率を算出したところ０．８％であった。

【００８９】

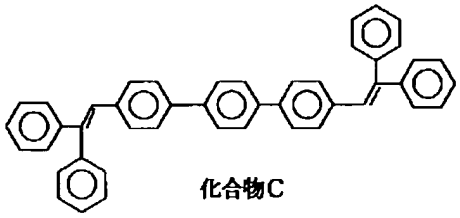
【化３４】



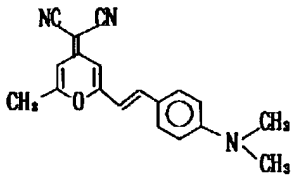
化合物A
（Zn(OXZ)$_2$）



化合物B
（DPVBi）



化合物C



化合物D

【００９０】実施例１
比較例１の化合物Ａの代わりに本発明の化合物（１－１）を用い同様に素子作製、評価した。６Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４４０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１１）の青色発光を得、その最高輝度は１０１０ｃｄ／ｍ^2（１１Ｖ）であった。本発明のアゾール化合物を発光層に有するＥＬ素子が高色純度の青色発光を示すことが分かった。
【００９１】実施例２
比較例２の化合物Ｂの代わりに本発明の化合物（１－１）を用い同様に素子作製、評価した。７Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４４０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１０）の青色発光を得、その最高輝度は２２０ｃｄ／ｍ^2（１１Ｖ）であった。本発明のアゾール化合物が良好な電子注入・輸送材料として機能することが分かった。
【００９２】実施例３
比較例２の化合物Ｂの代わりに本発明の化合物（１－４）を用い同様に素子作製、評価した。１２Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１５）の青色発光を得、その最高輝度は１０８ｃｄ／ｍ^2（１４Ｖ）であった。
【００９３】実施例４
比較例３のＡｌｑの代わりに、本発明の化合物（１－＊１）を用い、同様に評価した。１２Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１６）９００ｃｄ／ｍ^2 の発光が得られた。
実施例５
比較例３のＡｌｑの代わりに、本発明の化合物（２－１）を用い、同様に評価した。１１Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１３）１９００ｃｄ／ｍ^2 の発光が得られた。
実施例６
比較例３のＡｌｑの代わりに、本発明の化合物（２－２）を用い、同様に評価した。１１Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１３）１７７０ｃｄ／ｍ^2 の発光が得られた。
実施例７
洗浄したＩＴＯ基板を蒸着装置内に設置し、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（ｍ－トリル）－ベンジジン）を４０ｎｍ蒸着した後、Ａｌｑ（トリス（キノリナト）アルミニウム）と化合物Ｄを１００：１の比率で２０ｎｍ共蒸着し、この上に本発明の化合物（２－１）を４０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマス

ク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着した。作製した素子に８Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：５９５（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．５４，０．４４）２７１０ｃｄ／ｍ² の発光が得られた。１００ｃｄ／ｍ²付近での外部量子収率を算出したところ１．２％であった。

実施例８

ポリビニルカルバゾール４０ｍｇをジクロロエタン３ｍｌに溶解し、洗浄したＩＴＯ基板上にスピンコートした（２０００ｒｐｍ、１０ｓｅｃ）。有機膜の膜厚は、約４０ｎｍであった。これを蒸着装置内に設置し、化合物Ｃを２０ｎｍ蒸着し、本発明の化合物（２－１）を４０ｎｍ蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が５ｍｍ×５ｍｍとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝１０：１を５０ｎｍ共蒸着した後、銀５０ｎｍを蒸着した。作製した素子に１４Ｖの電圧を印加したところ、ＥＬｍａｘ：４５０（ｎｍ）、色度（ｘ，ｙ）＝（０．１５，０．１３）７４０ｃｄ／ｍ² の発光が得られた。

【００９４】同様に、本発明のその他の化合物を含有するＥＬ素子を評価したところ、青色発光材料、電子注入・輸送材料として機能することが確認された。

【００９５】

【発明の効果】本発明の化合物を有機発光素子用青色発光材料、もしくは、電子輸送・注入材料として用いると、高効率、高色純度など優れた特性を得ることができる。また、本発明の化合物は、色純度の高い青色の蛍光を有し、医療用途などの種々の蛍光材料、有機発光デバイスに適用可能と考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	FI		テーマコード'(参考)
C07D 413/04		C07D 413/04		4C065
471/04	107	471/04	107K	4C069
487/04	144	487/04	144	4C071
491/048		491/048		
495/14		495/14	F	
C09K 11/06	645	C09K 11/06	645	
	650		650	
	655		655	
	660		660	
H05B 33/14		H05B 33/14	B	
33/22		33/22	B	

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 CA01 CA05 CB01
DA00 DB03 EB00 FA01 FA03
4C033 AD03 AD06 AD17
4C050 AA01 AA07 BB05 CC08 EE04
FF05 GG01 HH01
4C056 AA01 AB01 AC02 AD01 AE03
BA08 BA10 BA11 BB01 BC01
4C063 AA01 BB01 CC52 CC58 CC92
DD12 DD52 EE10
4C065 AA04 AA05 BB06 CC01 DD03
EE02 HH01 JJ01 KK04 KK05
LL01 PP02 PP05 PP08
4C069 AC07 BA01 BB08 BB15
4C071 AA01 BB02 CC04 CC22 EE13
EE14 FF04 FF10 GG01 GG03
JJ01 LL05

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox